

PATENT APPLICATION

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

October 19, 2005

Applicants : Takemi MUROGA et al
For : OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE
Serial No. : 10/634 030 Group: 1754
Confirmation No.: 5287
Filed : August 4, 2003 Examiner: Cooke
Atty. Docket No.: Komatsu 291

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

PRIORITY DOCUMENT TRANSMITTAL, AND CLAIM OF PRIORITY

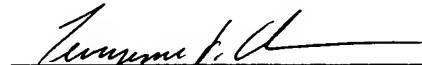
Sir:

Applicants hereby claim the right of priority based on
Japan Serial No. 2002-229209, filed August 6, 2002.

Enclosed are:

- [X] A certified copy of the priority application in
support of the claim of priority.
- [X] Acknowledgment Postal Card.

Respectfully submitted,


Terrance F. Chapman

TFC/smd

FLYNN, THIEL, BOUTELL
& TANIS, P.C.
2026 Rambling Road
Kalamazoo, MI 49008-1631
Phone: (269) 381-1156
Fax: (269) 381-5465

Dale H. Thiel	Reg. No. 24 323
David G. Boutell	Reg. No. 25 072
Ronald J. Tanis	Reg. No. 22 724
Terryence F. Chapman	Reg. No. 32 549
Mark L. Maki	Reg. No. 36 589
Liane L. Churney	Reg. No. 40 694
Brian R. Tumm	Reg. No. 36 328
Steven R. Thiel	Reg. No. 53 685
Donald J. Wallace	Reg. No. 43 977
Kevin L. Pontius	Reg. No. 37 512
Sidney B. Williams, Jr.	Reg. No. 24 949

Encl: Listed above

122.05/03

Takemi MURAGA et al

10/634030

Aug. 4, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2002-229209
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2002-229209]

出願人
Applicant(s):

財団法人国際超電導産業技術研究センター
日立電線株式会社
株式会社東芝
株式会社フジクラ

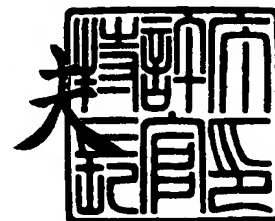
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2003年 8月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 N02W514

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 12/06
C23C 14/08

【発明の名称】 酸化物超電導線材

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター超電導工学研究所内

【氏名】 室賀 岳海

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター超電導工学研究所内

【氏名】 山田 穰

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター超電導工学研究所内

【氏名】 荒木 猛司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター超電導工学研究所内

【氏名】 平林 泉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター超電導工学研究所内

【氏名】 和泉 輝郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター超電導工学研究所内

【氏名】 塩原 融

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ材
料研究所内

【氏名】 飯島 康裕

【特許出願人】

【識別番号】 391004481

【氏名又は名称】 財団法人 国際超電導産業技術研究センター

【特許出願人】

【識別番号】 000005120

【氏名又は名称】 日立電線株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【特許出願人】

【識別番号】 000005186

【氏名又は名称】 株式会社フジクラ

【代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】**【識別番号】** 100078994**【弁理士】****【氏名又は名称】** 小松 秀岳**【選任した代理人】****【識別番号】** 100117145**【弁理士】****【氏名又は名称】** 小松 純**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 165251**【納付金額】** 21,000円**【その他】**

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 3 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基盤技術研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】**【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物超電導線材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属基板、該金属基板上にイオンビームアシスト法（I B A D 法）により蒸着した中間層、該中間層上に蒸着した CeO_2 のキャップ層及び該キャップ層上に形成した酸化物超電導体膜からなる酸化物超電導線材において、該中間層の厚さが 2000 nm 以下であり、かつ、該キャップ層の厚さが 50 nm 以上であることを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項 2】 前記酸化物超電導体膜が $RE-123$ 系酸化物超電導体（ $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ ：RE は Y を含む希土類元素）からなることを特徴とする請求項 1 記載の酸化物超電導線材。

【請求項 3】 前記中間層が $Gd_2Zr_2O_7$ 、YSZ（イットリア安定化ジルコニウム）及び MgO から選ばれた一種であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の酸化物超電導線材。

【請求項 4】 前記中間層の厚さが 10 nm 以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 5】 前記中間層の配向度（ $\Delta\Phi$ ）が 10 度以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 6】 前記キャップ層の配向度（ $\Delta\Phi$ ）が前記中間層の配向度（ $\Delta\Phi$ ）よりも良いことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 7】 前記キャップ層の厚さが 5000 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 8】 前記キャップ層の配向度（ $\Delta\Phi$ ）が 10 度以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 9】 前記キャップ層が、レーザー蒸着法（PLD 法）により成膜されたものであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 10】 前記キャップ層が中間層の成膜速度よりも速い成膜速度で

成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 1 1】 前記キャップ層が、 $1 \sim 5000 \text{ nm/min}$ の成膜速度で成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 1 2】 前記キャップ層が、PLD 法のレーザーのエネルギー密度が $1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ で成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 記載の酸化物超電導線材。

【請求項 1 3】 前記酸化物超電導体膜が Y 1 2 3 相、Sm 1 2 3 相または Nd 1 2 3 相であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 1 4】 前記酸化物超電導体膜が、レーザー蒸着法（PLD 法）または塗布熱分解法（MOD 法）により成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 1 5】 前記金属基板がハステロイ、ステンレス、Ni 系合金、Ag 又は Ag 系合金から選ばれた一種であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化物超電導線材に係るものであり、特に、基板と酸化物超電導体膜との間に中間層を有する酸化物超電導線材に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

RE-1 2 3 系酸化物超電導体 ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: RE は Y を含む希土類元素) は、液体窒素温度以上で超電導性を示すことから実用上極めて有望な素材とされており、これを線材に加工して電力供給用の導体として用いることが強く要望されている。

【0 0 0 3】

そして、酸化物超電導体を線材に加工するための方法としては、強度が高く、耐熱性もあり、線材に加工することが容易な金属を長尺のテープ状に加工し、この金属テープ基板上に酸化物超電導体を薄膜状に形成する方法が検討されている。

【0004】

ところで、酸化物超電導体はその結晶自体は結晶軸の a 軸方向と b 軸方向には電気を流し易いが、c 軸方向には電気を流しにくいという電氣的異方性を有している。従って、基板上に酸化物超電導体を形成する場合には、電気を流す方向に a 軸あるいは b 軸を配向させ、c 軸をその他の方向に配向させる必要がある。

【0005】

しかしながら、金属テープ基板自体は非結晶もしくは多結晶体であり、その結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、基板上に上記のような結晶配向性の良好な酸化物超電導体膜を形成することは困難である。また、基板と超電導体との間には熱膨張率及び格子定数の差があるため、超電導臨界温度までの冷却の過程で、超電導体に歪みが生じたり、酸化物超電導体膜が基板から剥離する等の問題もある。

【0006】

そこで、上記のような問題を解決するために、まず金属テープ基板上に熱膨張率や格子定数等の物理的な特性値が基板と超電導体との中間的な値を示す MgO 、 YSZ （イットリア安定化ジルコニウム）、 SrTiO_3 等の材料から成る中間層（バッファ層）を形成し、この中間層の上に酸化物超電導体膜を形成することが行われている。

【0007】

しかしながら、上記のような中間層を形成した場合においても、得られる酸化物超電導体膜は臨界電流密度が低く、実用には供し得ないものである。これは、得られる酸化物超電導体膜が、多くの単結晶粒が基板の平面方向に結合して多結晶膜を形成した状態となっており、個々の結晶粒の c 軸は基板表面に対して垂直に配向してはいるが、a 軸と b 軸の向きは図 1（A）に示すように未だ無秩序な方向を向いているため、結晶の配向性が悪くなっていることに起因している。

【0008】

そこで、この結晶の配向性を良くするための方法が提案された（特許第2721595号公報参照）。この方法は、一般にIBAD（Ion-Beam-Assisted Deposition）法と呼ばれているものであり、この方法の概略を図2に基づいて説明する。

【0009】

図2に示されるように、超電導薄膜が形成される金属基板1、この金属基板1の表面に斜めに向いて対向配置されたターゲット2、前記ターゲット2の構成粒子をスパッタするスパッタビーム照射装置3及び前記基板の表面に対して斜め方向から希ガスのイオンを照射するイオン源4を真空容器内に配置する。

【0010】

容器の内部を真空引きして減圧雰囲気とし、イオン源4とスパッタビーム照射装置3を作動させる。スパッタビーム照射装置3からターゲット2にイオンを照射して、ターゲット2の構成粒子をスパッタして金属基板1上に、ターゲットの構成粒子を堆積させると同時に、イオン源4から希ガスイオンと酸素イオンとの混合イオンを基板表面に対して所定の照射角度（ θ ）で照射する。

このように、所定の照射角度でイオン照射を行いながらスパッタリングすることによって、中間層の多結晶薄膜の結晶軸のa軸とb軸とを配向させることができる。

【0011】

このようにして形成された中間層の上に酸化物超電導体膜をスパッタリング法やレーザー蒸着法によって成膜すると、得られる超電導体膜も中間層の結晶配向に整合するように堆積して超電導体膜の結晶が成長するので、臨界電流密度の大きなものとなる。この状態を図1（B）に示す。

【0012】

ところが、上記のようにして、IBAD法によって形成されたYSZ層上に、例えば $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ （以下、「YBCO」ともいう。）を形成すると、YBCO層からYSZ層にBaが拡散してYSZ層上に BaZrO_3 が形成され、臨界温度（ T_c ）及び臨界電流密度（ J_c ）が低下するという問題が生じる。

【0013】

また、酸化物超電導体膜を低コストで製造する方法として、酸化物超電導体を構成する金属元素のトリフルオロ酢酸塩 (TFA) を化学量論量で含む溶液を基板表面にコーティングして、これを加熱分解することによって酸化物超電導体膜とする方法 (TFA-MOD法) があるが、この方法によってYSZ層の上にYBCO膜を形成する場合、加熱分解の過程でフッ化水素ガスが生成し、これがYSZと反応するため、良好な超電導特性が得られないという問題がある。

【0014】

そこで、上記のような問題を解決するために、YBCO層からYSZ層へのBa拡散あるいは、YSZとフッ化水素との反応を抑制し、しかもYBCOと熱膨張率が近似し、YBCOとの反応性の小さい化合物であるCeO₂の層を形成し、この上にYBCO膜を形成するという方法が提案されている。このCeO₂層を本明細書においては、中間層と区別するためにキャップ層という。このキャップ層を設けた例を以下に挙げる。

【0015】

IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY. VOL. 11. NO. 1, (MARCH 2001) 2927-2930には、CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni基板上に金属トリフルオロアセテートからなるYBCO前駆体の溶液を塗布した後、溶液を熱分解することによってYBCO膜を得たこと及びこのCeO₂の膜厚を20nmとしたことが記載されている。

【0016】

IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY. VOL. 11. NO. 1, (MARCH 2001) 3489-3492には、多結晶イットリウム-鉄-ガーネット (YIG) を基板としたものであり、超電導線材に関するものではないが、YIG基板の上にIBAD法によって成膜したYSZ層とレーザー蒸着法 (Pulsed Laser Deposition法: 以下「PLD法」という。) によって成膜したCeO₂層との2層からなるバッファー層を形成し、この上にYBCO膜を形成したこと、及び、YSZ層の厚みは800±100nmであり、CeO₂層の厚みは20nm程度であったことが記載されている。

【0017】

J. Mater. Res., Vol. 15, No. 5, May 2000には、Ni 基合金を基板とし、この上に I B A D 法によって Y S Z 層を形成し、次いでこの上に C e O₂ 層及び Y B C O 層を P L D 法によって形成したこと、前記 C e O₂ 層の膜厚は 30 nm であり、Y S Z 層の膜厚は 800 nm であったことが記載されている。

【0018】

IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL. 11, NO. 1, (MARCH 2001) 3359-3364には、Ni 基合金を基板とし、この上に I B A D 法によって Y S Z 層を形成し、次いでこの上に P L D 法によって C e O₂ 層及び Y B C O 層を順次形成したこと、Y S Z 層の膜厚を 500 nm とし、C e O₂ 層を 30 nm としたことが示されている。

【0019】

Physica C 357-360(2001)1003-1006には、ハステロイテープを基板とし、この上に I B A D 法によって Y S Z 層を形成し、この上に P L D 法によって C e O₂ 層を形成し、次いで、T F A-M O D 法によって Y B C O 膜を形成したこと及び C e O₂ 層の膜厚を 100~2000 nm としたことが記載されている。(但し、Y S Z 層の厚みについては記載がない。)

【0020】

しかしながら、この中間層を形成するために用いられる I B A D 法は、成膜速度が遅いという欠点を有している。そして I B A D 法によって Y S Z 層を基板に堆積させた場合、膜厚が薄いときはその配向性は充分ではなく、所望の配向性を有するには 1000 nm 程度の膜厚が必要である。そして、I B A D 法によって 1000 nm の膜厚を得るためにはかなりの時間を要し、このため、生産性の点で問題があった。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、基板-中間層-キャップ層-酸化物超電導体膜からなる超電導線材を製造するに際し、I B A D 法に要する時間を短縮して、超電導線材の生産性を上げることを目的とする。

また、本発明は、酸化物超電導体膜が形成されるキャップ層の配向度を高めると共に表面粗さを小さくすることにより酸化物超電導線材の臨界電流密度を大きくすることを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、IBAD法によって形成された中間層の上にキャップ層としてCeO₂層を設ける場合において、中間層を薄くしても、キャップ層を厚くすることにより、配向度の高い超電導体膜が得られることを見出して本発明を完成したものである。

すなわち、課題を解決するための本発明の具体的構成は次の通りである。

【0023】

(1) 金属基板、該金属基板上にイオンビームアシスト法（IBAD法）により蒸着した中間層、該中間層上に蒸着したCeO₂のキャップ層及び該キャップ層上に形成した酸化物超電導体膜からなる酸化物超電導線材において、該中間層の厚さが2000nm以下であり、かつ、該キャップ層の厚さが50nm以上であることを特徴とする酸化物超電導線材。

(2) 前記酸化物超電導体膜がRE-123系酸化物超電導体（REBa₂Cu₃O_{7-x}：REはYを含む希土類元素）からなることを特徴とする上記（1）に記載の酸化物超電導線材。

【0024】

(3) 前記中間層がGd₂Zr₂O₇、YSZ（イットリア安定化ジルコニウム）及びMgOから選ばれた一種であることを特徴とする上記（1）又は（2）に記載の酸化物超電導線材。

(4) 前記中間層の厚さが10nm以上であることを特徴とする上記（1）～（3）に記載の酸化物超電導線材。

(5) 前記中間層の配向度（ $\Delta\Phi$ ）が10度以上であることを特徴とする上記（1）～（4）に記載の酸化物超電導線材。

(6) 前記キャップ層の配向度（ $\Delta\Phi$ ）が前記中間層の配向度（ $\Delta\Phi$ ）よりも良いことを特徴とする上記（1）～（5）に記載の酸化物超電導線材。

【0025】

(7) 前記キャップ層の厚さが5000nm以下であることを特徴とする上記(1)～(6)に記載の酸化物超電導線材。

(8) 前記キャップ層の配向度($\Delta\Phi$)が10度以下であることを特徴とする上記(1)～(7)に記載の酸化物超電導線材。

【0026】

(9) 前記キャップ層が、レーザー蒸着法(PLD法)により成膜されたものであることを特徴とする上記(1)～(8)に記載の酸化物超電導線材。

(10) 前記キャップ層が中間層の成膜速度よりも速い成膜速度で成膜されたものであることを特徴とする上記(1)～(9)に記載の酸化物超電導線材。

(11) 前記キャップ層が、1～5000nm/minの成膜速度で成膜されたものであることを特徴とする上記(1)～(10)に記載の酸化物超電導線材。

(12) 前記キャップ層が、PLD法のレーザーのエネルギー密度が1～5J/cm²で成膜されたものであることを特徴とする上記(1)～(11)に記載の酸化物超電導線材。

【0027】

(13) 前記酸化物超電導体膜がY123相、Sm123相またはNd123相であることを特徴とする上記(1)～(12)に記載の酸化物超電導線材。

(14) 前記酸化物超電導体膜が、レーザー蒸着法(PLD法)または塗布熱分解法(MOD法)により成膜されたものであることを特徴とする(1)～(13)に記載の酸化物超電導線材。

(15) 前記金属基板がハステロイ、ステンレス、Ni系合金、Ag及びAg系合金から選ばれた一種であることを特徴とする(1)～(14)に記載の酸化物超電導線材。

【0028】**【発明の実施の形態】**

本発明の実施の形態について、以下説明する。

本発明の超電導線材は、図3に示すように酸化物超電導体膜／キャップ層(CeO₂層)／IBAD中間層／金属基板という層構成を有している。

以下では、上記各層を形成する材料について詳述する。

【0029】

<基板材料について>

本発明の酸化物超電導線材に用いる金属基板としては、強度及び耐熱性に優れた、Cu、Ni、Ti、Mo、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Ag等の金属又はこれらの合金を用いることができる。特に好ましいのは、耐食性及び耐熱性の点で優れているステンレス、ハステロイ、その他のニッケル系合金である。

【0030】

<中間層について>

[材料]

中間層はIBAD法によって形成する。

この中間層を形成する材料としては、YSZ、MgO、SrTiO₃、Gd₂Zr₂O₇等を挙げることができ、その他、パイロクロア構造、希土類-C構造、ペロブスカイト型構造又は蛍石型構造を有する適宜の化合物を用いることができるが、中でもYSZ又はGd₂Zr₂O₇を用いることが好ましい。特にGd₂Zr₂O₇はIBAD成膜速度がYSZよりも速いだけでなく、配向度を表す指標である $\Delta\Phi$ （FWHM：半値全幅）の値もより小さくなるため、中間層材料としては特に適している。図4にGd₂Zr₂O₇とYSZをそれぞれ成膜した場合の膜厚と $\Delta\Phi$ との関係を示す。この図は、YSZに比べてGd₂Zr₂O₇の方が配向速度が速く、しかも $\Delta\Phi$ が小さいことを示している。

【0031】

[膜厚]

従来、IBAD法によって成膜された中間層（以下、「IBAD膜」ともいう。）は、1000nm程度の膜厚がないと良好な配向性が得られないとされていた。一方、IBAD法は蒸着速度が3nm/分程度と遅いため成膜に時間が掛かり、生産性の点で問題があった。

【0032】

しかしながら、IBAD層の上に所定厚さ以上のCeO₂層を形成すると、IBAD膜が1000nm以下であっても良好な配向性を有するCeO₂層が得ら

れ、このCeO₂層の上に酸化物超電導体膜を形成すると、この酸化物超電導体膜は高い臨界電流密度を示す。そして、このCeO₂層はPLD法によって成膜することができ、PLD法は高速成膜（例えば5000nm/分）が可能であるので、IBAD膜の膜厚を薄くして、CeO₂層の膜厚を厚くしても、トータルの成膜速度は大幅に向上し、生産性を上げることができる。

【0033】

本発明においては、上記の理由から、中間層の膜厚は1000nm以下が良い。1000nmを超えてもよいが、前記のように、IBAD法は成膜時間がかかるため1000nmを超える膜厚とすることは生産性の点で望ましくない。更に2000nmを超えると表面粗さが大きくなり、臨界電流密度が低下するので好ましくない。

【0034】

また、中間層の膜厚の下限值は、その上に形成されるCeO₂層の膜厚にも依存し、10nm以上あればよいが、好ましくは50nm以上、更に好ましくは100nm以上である。10nm未満であるとその上にCeO₂層を蒸着しても、配向度が10度以上となり、十分な臨界電流が流れない。

【0035】

<キャップ層について>

キャップ層はCeO₂層で構成する。また、このCeO₂層は、全てがCeO₂からなる必要はなく、Ceの一部が他の金属原子又は金属イオンで一部置換されたCe-M-O系酸化物を含んでいてもよい。このCeO₂層は、PLD法、スパッタリング法等で成膜することができるが、大きな成膜速度を得られる点でPLD法を用いることが望ましい。PLD法によるCeO₂層の成膜条件としては、基板温度約500～800℃、約0.6～40Paの酸素ガス雰囲気中で、レーザーエネルギー密度が1～5J/cm²で行うことができる。

【0036】

CeO₂層の膜厚は、50nm以上であればよいが、十分な配向性を得るには100nm以上が好ましく、500nm以上であれば更に好ましい。但し、5000nmを超えると結晶配向性が悪くなるので、5000nm以下とすることが

好ましい。

【0037】

<酸化物超電導体膜について>

酸化物超電導体膜の材料としては、RE-123系酸化物超電導体（REBa₂Cu₃O_{7-x}：REはY、La、Nd、Sm、Eu、Gd等の希土類元素）を用いることができる。

RE-123系酸化物として好ましいのは、Y123（YBa₂Cu₃O_{7-x}：以下では「YBCO」という。）又はSm123（SmBa₂Cu₃O_{7-x}、以下では「SmBCO」という。）である。

酸化物超電導体膜は、通常の成膜法によって成膜することが出来るが、生産性の点から、TFA-MOD法又はPLD法を用いることが好ましい。

【0038】

【実施例】

以下に、本件発明の実施例を比較例と共に示すが、本願発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】

【実施例1】

ハステロイ金属基板上にIBAD法によりGd₂Zr₂O₇膜を種々の膜厚で蒸着した基板（以下、「IBAD基板」という。）を用意した。この上に通常のPLD法により、CeO₂層を厚さ500nm蒸着した。

【0040】

PLD法によるCeO₂層の蒸着は、温度約650℃、約4PaのO₂ガス雰囲気中で、レーザー密度3J/cm²、レーザー周波数17Hzの条件で行った。まず、CeO₂の直径3cmのペレットを真空チャンバーに取り付け、これを真空排気し、その後、上記O₂ガスを流し、圧力を調整した。KrFエキシマレーザーをペレット上に照射し、それにより、ペレットに対向して設置されたIBAD基板上にCeO₂層を蒸着した。YBCO超電導体膜は、TFA-MOD法（トリフルオロ酢酸塩を用いた有機金属堆積法、塗布熱分解法）により厚さ250nmで成膜した。

【0041】

これらの試料について、面内配向度 ($\Delta\Phi$) を X線回折法により調べた。図5に種々の膜厚の I B A D - G d ₂ Z r ₂ O ₇ 膜の上につけた厚さ 500 nm の C e O ₂ 層の配向度を測定した結果を示す。比較のために C e O ₂ 層なし、すなわち I B A D - G d ₂ Z r ₂ O ₇ 層のみの配向度も示した。図5 (A) は I B A D 膜の厚さと $\Delta\Phi$ との関係を示した図であり、図5 (B) は I B A D 厚 100 ~ 1000 nm のデータを詳細に示した図である。

【0042】

図5に示された結果によれば、C e O ₂ 層を蒸着したものでは配向度が向上していることがわかる。特に、I B A D 層の厚みが 1000 nm 以下の所ではその効果が著しい。1000 ~ 2000 nm の厚さの I A B D - G d ₂ Z r ₂ O ₇ 膜上に C e O ₂ 層を厚さ 500 nm 蒸着した場合には、I B A D 単独では困難な配向度 4 度が得られた。この試料の上に超電導層の Y B C O (Y B a ₂ C u ₃ O _{7-x}) を T F A - M O D 法で成膜し、臨界電流を測定したところ、77 K、0 T で 3 MA / c m ² の高い臨界電流密度が得られた。

図6に、本実験により得られた各試料の臨界電流密度を示す。図6から明らかに、配向度の優れたものが高い臨界電流密度を示し、実用上有利である。

【0043】

また、膜厚が 2500, 3000 nm の I B A D - G d ₂ Z r ₂ O ₇ 層上にも同様に厚さ 500 nm の C e O ₂ 酸化物層を蒸着した。厚みが 2000 nm 以上であると表面粗さ R a を A F M (atomic force microscope) を用いて「0.1 mm × 0.1 mm」の範囲で測定すると、100 nm 以上の粗さになり実用的でなかった。すなわち、2000 nm 以下の膜厚では、上記と同様 1 MA / c m ² 以上の臨界電流密度であったが、2000 nm を超えると図6に示したように表面粗さが増大するために臨界電流密度が 0.7 MA / c m ² と大幅に落ちた。

【0044】

他方、I B A D 層の厚みが 10 nm 以下になると、P L D - C e O ₂ 層を蒸着しても、配向度が 10 度以上であり、十分な臨界電流が流れない。これは配向度が 10 度以上であると、各 Y B C O 結晶同士の電氣的つながりが不十分（弱結合

）になるためである。しかし、 CeO_2 層が70 nmを超えると CeO_2 層の配向度が10度以下になり十分な電流が流れる。IBAD法は蒸着速度が3 nm/分程度と遅く、製造に時間が掛かるが、本発明のようにIBAD膜を薄くし、 CeO_2 層をPLD法により厚めに形成することによって蒸着製造時間を短縮できる。

【0045】

この観点からすると、図5、6に示された結果から、上記IBAD膜厚としては、2000 nm以下が好ましく、製造速度向上の観点からみると効果が著しい。すなわち、IBAD層の厚みが2000 nm以下の場合に、本PLD— CeO_2 層の効果があるが、IBAD層の厚みは好ましくは1000 nm以下であり、さらに好ましくは500 nm以下であることが望ましい。また、最終到達配向度、臨界電流密度の点でIBAD層の厚みは100 nm以上であることが望ましい。

【0046】

【実施例2】

実施例1と同様に、ハステロイ金属基板上にIBAD法により $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 膜を500 nm蒸着したIBAD基板を複数本用意した。PLD法により、 CeO_2 酸化物層を種々の厚さで蒸着した。また、同様にYBCOはTFA-MOD法により成膜した。

【0047】

図7は、9種類の CeO_2 膜の厚さ20 nm、50 nm、100 nm、300 nm、600 nm、1000 nm、3000 nm、5000 nm、7000 nmに対しての各 CeO_2 膜の $\Delta\Phi$ の値を示したものである。 $\Delta\Phi$ の値は小さいほど結晶配向性が良いことを示すが、図7に示された結果によると、7000 nmでは（すなわち5000 nmを超えると）、結晶配向性がやや悪くなる。厚さ100～5000 nmの間では $\Delta\Phi$ は10度より小さくなる。この試料の上に超電導層のYBCOを実施例1と同様にTFA-MOD法で成膜し、臨界電流を測定したところ、77 K、0 Tで、 CeO_2 膜の厚さ50 nm～7000 nmで1 MA/cm²以上の J_c が得られ、特に100 nm～5000 nmの間では2 MA/cm²

m^2 以上の J_c が得られ、最高で 3 MA/cm^2 の高い臨界電流密度が得られた。

【0048】

以上の結果から、 CeO_2 層を 50 nm 以上の厚みでつけると効果が大きいことがわかる。さらに好ましくは十分な配向度をとるために、 100 nm 以上、さらに好ましくは 500 nm 以上の膜厚の CeO_2 層をつけると高い配向度と十分な臨界電流密度が得られることがわかる。

また、上記 I B A D 中間層として $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に代えて、Y S Z 及び M g O を採用した場合についても同様の試験を行ったところ、 CeO_2 層の $\Delta\Phi$ 及び Y B C O 膜の J_c については同様な結果が得られた。

【0049】

【実施例 3】

実施例 1 において、超電導体膜として Y B C O 膜に代えて S m B C O ($\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) 膜を成膜した以外は実施例 1 と同様にして試験を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。但し、 J_c は Y B C O 膜を形成した場合よりも少し低く、最高で 2 MA/cm^2 の値であった。

【0050】

【実施例 4】

実施例 1 において、超電導体膜として Y B C O 膜に代えて N d B C O ($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) 膜を成膜した以外は実施例 1 と同様にして試験を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。但し、 J_c は Y B C O 膜を形成した場合よりも少し低く、最高で 2 MA/cm^2 の値であった。

【0051】

【実施例 5】

実施例 1 において、 CeO_2 層の厚みを 5000 nm として実施例 1 と同様な試験を行った。この結果、実施例 1 と同様に、 CeO_2 層を蒸着したものでは配向度が向上した。特に、I B A D 層の厚みが 1000 nm 以下の所ではその効果が著しかった。 $1000 \sim 2000 \text{ nm}$ の厚さの I A B D - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 膜上に CeO_2 層を厚さ 5000 nm 蒸着した場合にも、I B A D 単独では困難な

配向度 4 度 ($\Delta\Phi$) が得られた。この試料の上に超電導層の YBCO を TFA-MOD 法で成膜し、臨界電流を測定したところ、77 K、0 T で最高で約 3 MA/cm^2 の高い臨界電流密度が得られた。本結果でも、実施例 1 と同様に配向度が優れたものが高い臨界電流密度を示し、実用上有利である。

【0052】

【実施例 6】

実施例 1 において、金属基板としてハステロイに代えて、ステンレス及び Ni 系合金を用いた以外は実施例 1 と同様にして試験を行った。この場合にも、CeO₂ 層の $\Delta\Phi$ 及び YBCO 膜の J_c については同様な結果が得られた。

【0053】

【実施例 7】

実施例 1 において、YBCO 膜の製造方法を TFA-MOD 法に代えて PLD 法とした以外は実施例 1 と同様にして試験を行ったところ、CeO₂ 層の $\Delta\Phi$ 及び YBCO 膜の J_c 共に実施例 1 と同様な結果が得られた。

【0054】

【実施例 8】

実施例 1 で用いた IBAD 基板 ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: 膜厚 300 nm) の上に、PLD 法を用いて、500 nm 厚の CeO₂ 層を、その成膜速度が厚さ基準で 0.5 ~ 10,000 nm/分となるようにして成膜した。図 8 は各成膜速度によって成膜して得られた CeO₂ 層の表面粗さ (R_a) を測定した結果を示す図である。

【0055】

成膜速度が 0.5 nm/分および 10000 nm/分では、 R_a が大きくなるため実用的でない。一方、1 nm/分 ~ 5000 nm/分の間では R_a が 20 nm 以下であり、良好な表面状態が得られた。この試料の上に YBCO 膜を実施例 1 と同様に TFA-MOD 法で成膜し、臨界電流を測定したところ、1 nm/分 ~ 5000 nm/分の成膜速度の CeO₂ 層上で、77 K、0 T で 1.5 MA/cm^2 以上の J_c が得られた。特に 10 nm/分の CeO₂ 層上の YBCO 膜では、 3 MA/cm^2 の J_c が得られた。

【0056】

本発明の特徴は従来のIBAD膜の成膜法に比べて成膜速度が格段に速くなることにある。すなわち、IBAD膜の成膜速度を3nm/分、CeO₂層の成膜速度を50nm/分とすると、従来法では、2000nmの厚さのIBAD膜の上に100nmの厚さのCeO₂層を形成する場合、トータル時間は、668分である（ $2000\text{ [nm]} \div 3\text{ [nm/分]} + 100\text{ [nm]} \div 50\text{ [nm/分]} = 668\text{ 分}$ ）。これに対して、本発明によると、300nmの厚さのIBAD膜の上に500nmのCeO₂層を形成する場合、トータル時間は、110分である（ $300\text{ [nm]} \div 3\text{ [nm/分]} + 500\text{ [nm]} \div 50\text{ [nm/分]} = 110\text{ 分}$ ）。

上記のように、本発明の酸化物超電導線材は、従来のものに比べると短時間で製造できることに加えて、図5及び図7に示されているようにその配向度は従来のものと同程度以上のものが得られるという大きなメリットを有している。

【0057】

【実施例9】

実施例1で用いたIBAD基板（Gd₂Zr₂O₇膜厚300nm）の上に、PLD法を用いて、CeO₂層をレーザーのエネルギー密度0.7～6J/cm²で成膜した。CeO₂層の膜厚は500nmとした。図9はレーザーの各エネルギー密度に対する結晶配向度ΔΦの測定結果である。0.7J/cm²および6J/cm²のときのΔΦが10度以上になるため、実施例1で述べた理由から実用的でない。一方、1～5J/cm²では10度以下のΔΦが得られた。

【0058】

この試料の上に超電導層のYBCOを実施例1と同様にTFA-MOD法で成膜し、臨界電流を測定したところ、1～5J/cm²のCeO₂層上で、77K、0Tで1MA/cm²以上のJ_cが得られた。特に1.5～4J/cm²のCeO₂層上のYBCO膜では、2MA/cm²以上J_cが得られ、1.5J/cm²で成膜したCeO₂層上のYBCO膜で、実施例1と同様に最高で3MA/cm²のJ_cが得られた。

【0059】

【発明の効果】

本発明によれば、中間層の I B A D 膜の膜厚を薄くできるので、I B A D 法に要する時間を短縮して、超電導線材の生産性を上げることができる。また、キャップ層として設ける C e O₂ 層の厚みを厚くすることにより C e O₂ 層の表面粗さが小さく、配向度の高い表面が得られるため、この上に酸化物超電導膜を形成すると高い臨界電流密度の超電導膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

(A) は、酸化物超電導体膜を構成する個々の結晶粒の a 軸が配向していない様子を示す図であり、(B) は結晶粒の a 軸が配向している図を示す。

【図 2】

I B A D 法による成膜プロセスを示す概略図である。

【図 3】

本発明の超電導線材の層構成を示す図である。

【図 4】

G d₂Z r₂O₇と Y S Z の膜厚と $\Delta \Phi$ との関係及び成膜速度を示す図である。

【図 5】

I B A D 膜厚とこの上に形成された C e O₂ 層の $\Delta \Phi$ との関係を示した図である。

【図 6】

I B A D 膜の厚さと得られた超電導体膜の臨界電流密度の関係を示す図である。

【図 7】

C e O₂ 膜の厚さに対する C e O₂ 膜の $\Delta \Phi$ の値を示した図である。

【図 8】

C e O₂ 膜の成膜速度と得られた C e O₂ 層の表面粗さ (R a) との関係を示す図である。

【図 9】

レーザーのエネルギー密度と得られた C e O₂ 層の結晶配向度 $\Delta \Phi$ との関係を

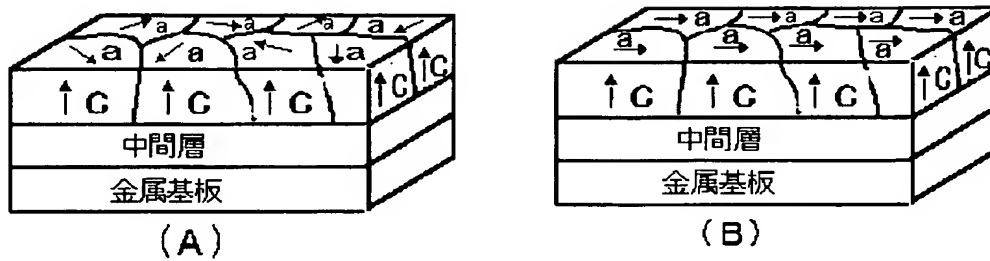
示す図である。

【符号の説明】

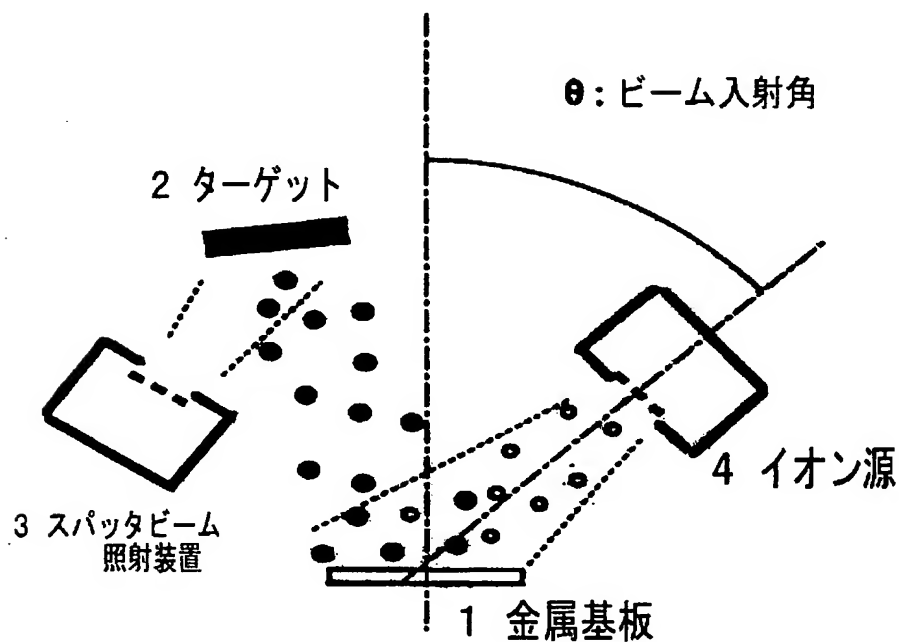
- 1 基板
- 2 ターゲット
- 3 スパッタビーム照射装置
- 4 イオン源 4

【書類名】 図面

【図 1】



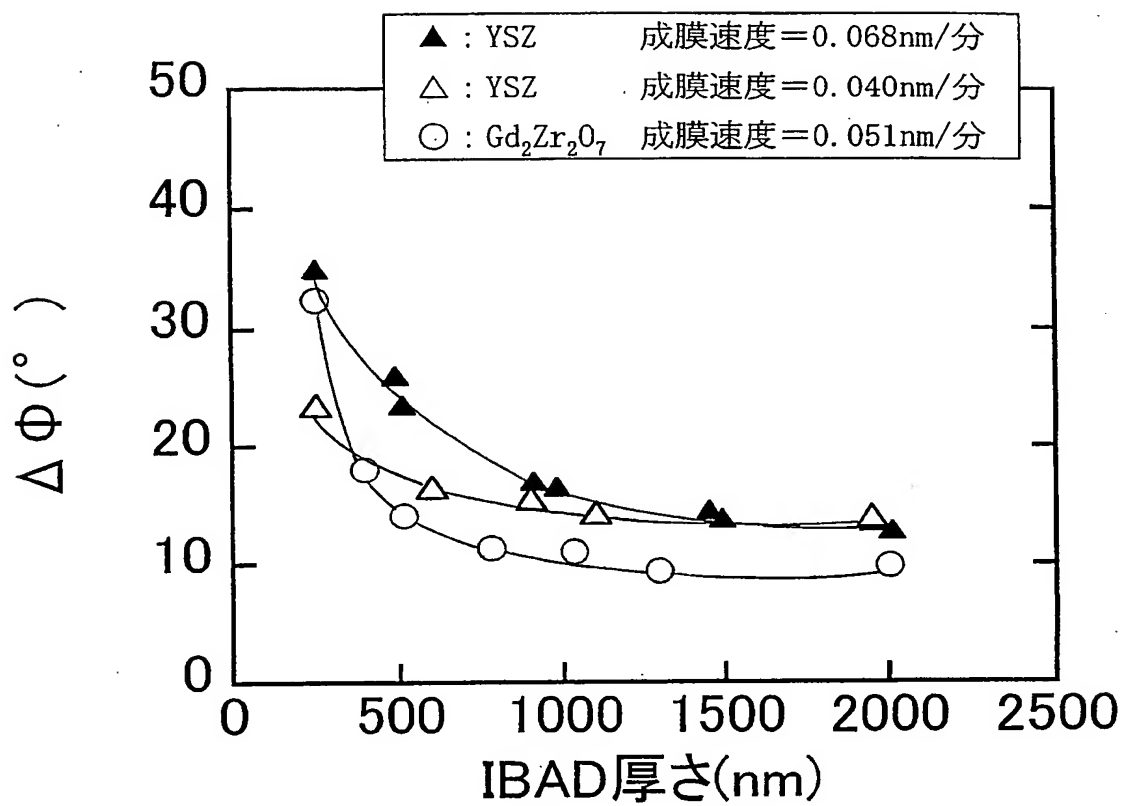
【図 2】



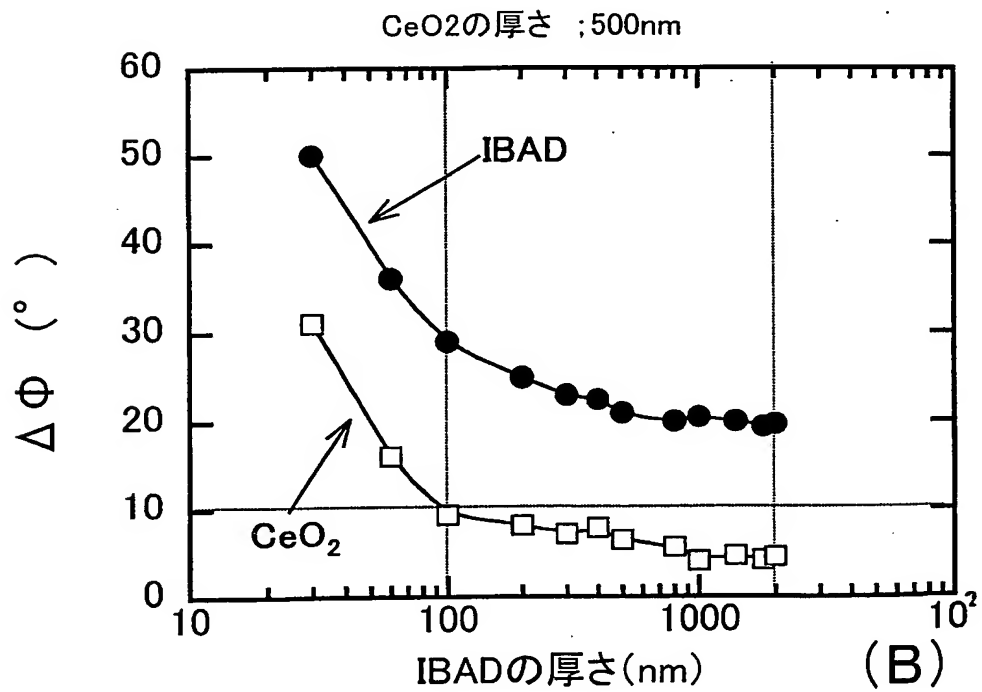
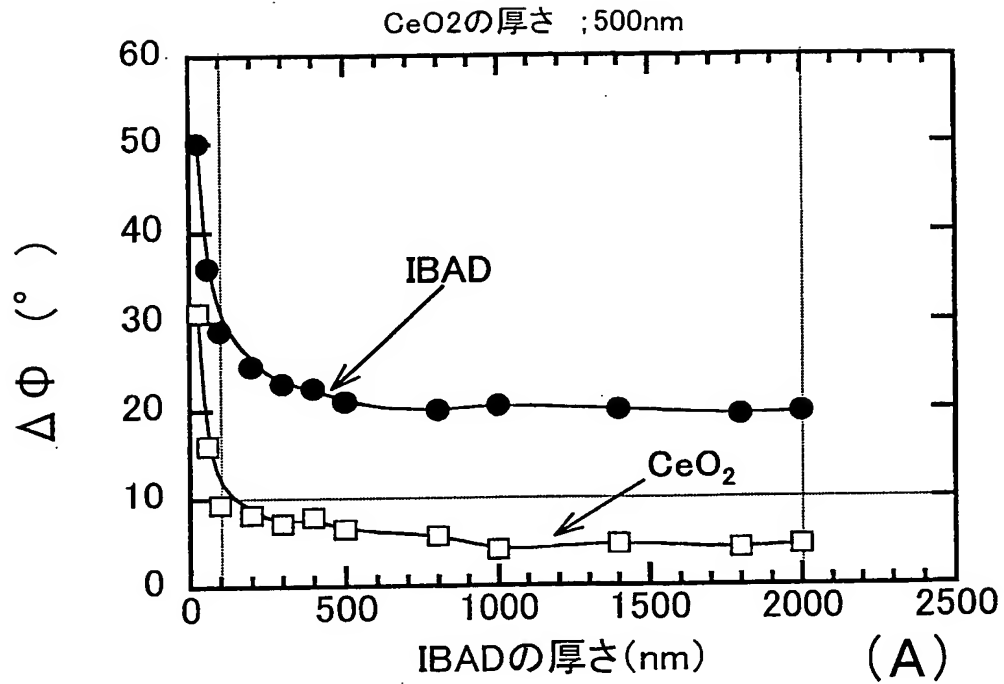
【図 3】

酸化物超電導体膜
キャップ層(CeO_2 層)
IBAD中間層
金属基板

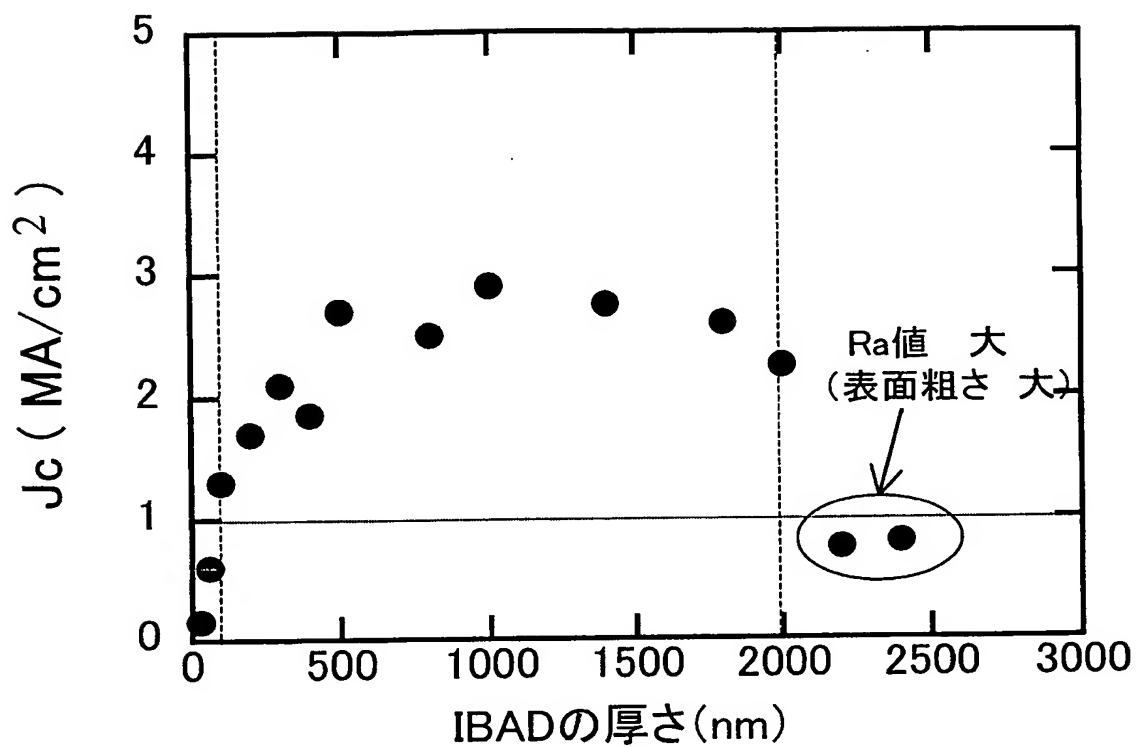
【図 4】



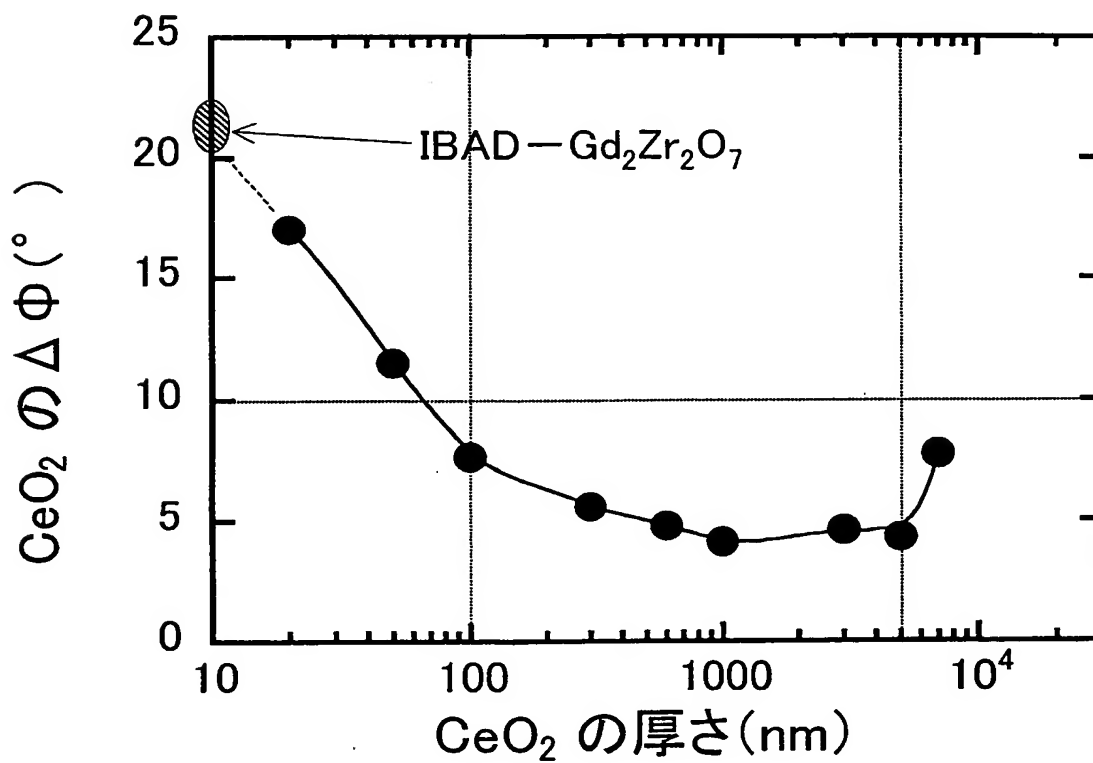
【図 5】



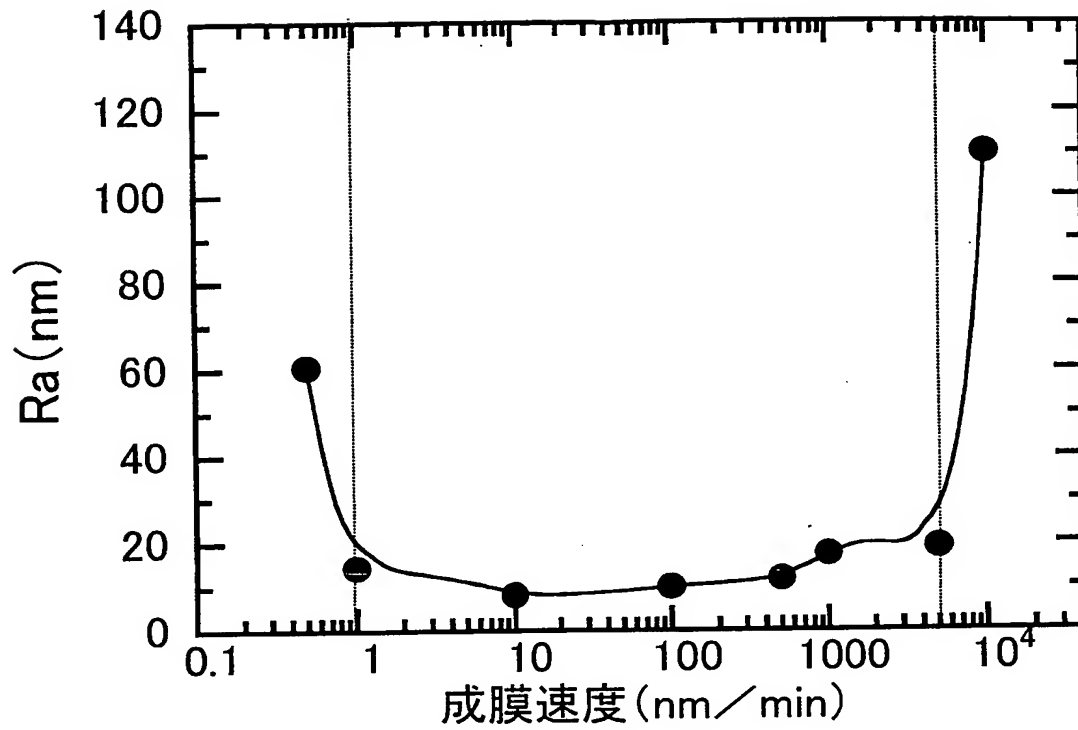
【図 6】



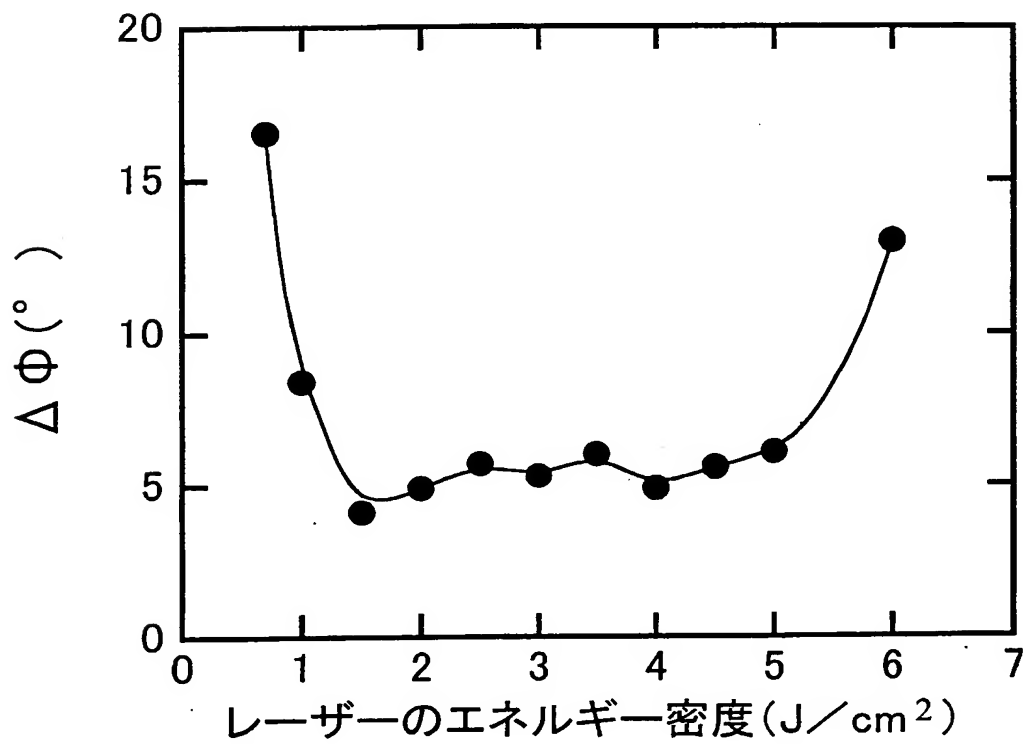
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低コストでかつ高い臨界電流密度を有する超電導線材を提供すること。

【解決手段】 金属基板、該金属基板上にイオンビームアシスト法（I B A D 法）により蒸着した中間層、該中間層上に P L D 法等により蒸着した C e O₂ からなるキャップ層及び該キャップ層上に形成した酸化物超電導体膜からなる酸化物超電導線材において、該中間層の厚さが 2 0 0 0 n m 以下とし、かつ、該キャップ層の厚さを 5 0 n m 以上とする。上記のように I B A D 法で製造する中間膜の厚さを薄くすると共にキャップ層を厚くすることにより、I B A D 法による成膜時間を短縮し、得られる超電導膜の配向性を良好なものとすることができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 2 9 2 0 9
受付番号	5 0 2 0 1 1 6 7 8 6 4
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9 4 8 2
作成日	平成 1 4 年 8 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月 6日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 2 9 2 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 1 0 0 4 4 8 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 4 番 3 号 栄進開発ビル 6 階

氏 名

財団法人国際超電導産業技術研究センター

特願 2 0 0 2 - 2 2 9 2 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 5 1 2 0]

- 1 . 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 2 号
氏 名 日立電線株式会社
- 2 . 変更年月日 1 9 9 9 年 1 1 月 2 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号
氏 名 日立電線株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 2 9 2 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1 . 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社東芝

特願 2 0 0 2 - 2 2 9 2 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 1 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 6 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号
氏 名 藤倉電線株式会社
2. 変更年月日 1 9 9 2 年 1 0 月 2 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号
氏 名 株式会社フジクラ